

Aula 5

Passivação e Diagrama de Pourbaix

1. Passivação

1.1 Introdução

Um metal ao se corroer pode seguir uma das seguintes reações:

a) dissolução do metal gerando cátions hidratados, em solução. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me^{+n}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \log a_{Me^{+n}}$$

b) dissolução do metal gerando produtos de corrosão pouco solúveis, como óxidos, por exemplo. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - \frac{0,059}{2y} \cdot \log \frac{(a_{Me})^x \cdot (a_{H_2O})^{2y}}{(a_{H^+})^{2y} \cdot (a_{Me_xO_y})}$$

$a(Me_xO_y) = a(Me) = a(H_2O) = 1$ e portanto:

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} + 2y \cdot \frac{0,059}{2y} \cdot \log a_{H^+}$$

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - 0,059 \cdot \log a_{H^+}$$

Assim, se o produto de corrosão for pouco solúvel, aderente e permanecer na superfície do metal, irá retardar o processo corrosivo de dissolução do metal e este será dito “passivado”.

A verificação do fenômeno de passivação é atribuída a vários cientistas, entre eles destacamos Lomonosov em 1738, Schonbeim em 1836 e Faraday em 1840. Esses três reportaram a passivação do ferro em ácido nítrico concentrado, de forma na-

tural, ou seja, a passivação química. Mais tarde, com possibilidade do levantamento de curvas de polarização anódica potencioestática, constatou-se que o fenômeno também se verificava em condições extremamente impostas.

O fenômeno de passivação é de vital importância no estudo da corrosão, e o engenheiro corrosionista deve sempre procurar situações (meios e metais) em que o fenômeno possa ocorrer, para manter, assim, o metal livre da corrosão.

A importância da passivação pode ser ainda verificada no comportamento previsto pela escala de nobreza termodinâmica para os metais e a mudança que ocorre em decorrência da passivação, numa chamada escala de nobreza prática (vide Tabela 5.1).

1.2 Definições para o Estado Passivo

a) um metal ativo, na série eletroquímica, ou liga composta de tal metal, é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico torna-o apreciavelmente menos ativo (mais nobre). Ex.: Cr, Ni, Mo, Ti, Zr, aços inoxidáveis, ligas de cobre e Al, ao ar.

b) um metal é considerado passivo se resiste à corrosão num meio onde a passagem do estado metálico para os produtos de corrosão é termodinamicamente favorável ($\Delta G < 0$). Ex.: Pb em H_2SO_4 , Mg em água e aço em concreto ou argamassa.

Tabela 5.1 - Classificação de metais e não-metais por ordem de nobreza termodinâmica

1	Ouro	Ródio	1
2	Irídio	Nióbio	2
3	Platina	Tântalo	3
4	Ródio	Ouro	4
5	Rutênio	Irídio	5
6	Paládio	Platina	6
7	Mercúrio	Titânio	7
8	Prata	Paládio	8
9	Ósmio	Rutênio	9
10	Selênio	Ósmio	10
11	Telúrio	Mercúrio	11
12	Polônio	Gálio	12
13	Cobre	Zircônio	13
14	Tecnécio	Prata	14
15	Bismuto	Estanho	15
16	Antimônio	Cobre	16
17	Arsênio	Háfnio	17
18	Carbono	Berílio	18
19	Chumbo	Alumínio	19
20	Rênio	Índio	20
21	Níquel	Crômio	21
22	Cobalto	Selênio	22
23	Tálio	Tecnécio	23
24	Cádmio	Telúrio	24
25	Ferro	Bismuto	25
26	Estanho	Polônio	26
27	Molibdênio	Tungstênio	27
28	Tungstênio	Ferro	28
29	Germano	Níquel	29
30	Índio	Cobalto	30
31	Gálio	Antimônio	31
32	Zinco	Arsênio	32
33	Nióbio	Carbono	33
34	Tântalo	Chumbo	34
35	Crômio	Rênio	35
36	Vanádio	Cádmio	36
37	Manganês	Zinco	37
38	Zircônio	Molibdênio	38
39	Alumínio	Germano	39
40	Háfnio	Vanádio	40
41	Titânio	Magnésio	41
42	Berílio	Tálio	42
43	Magnésio	Manganês	43

Metais não-nobres	Metais nobres
A	B
<u>Nobreza Termodinâmica</u>	<u>Nobreza Prática</u>
Imunidade	Imunidade e Passivação

Algumas alterações significativas podem ser destacadas para o Ti, Al, Sn e Zr.

1.3 Características Desejáveis da Película Passivadora

a) Espessura: a espessura mínima, para garantir uma eficiente passivação, varia muito de metal para metal. Ex.: no caso do metal ser Au, Pt, Ni ou Fe, uma monocamada de óxido é suficiente para a passivação em solução alcalina. No caso de Cu e Ag, são necessárias quatro camadas de óxido em solução alcalina. Em Pb, há uma camada visível de passivação em solução de ácido sulfúrico.

b) Alta Compaticidade: é necessária para que a película funcione como barreira física entre metal e meio. Aliada a essa propriedade tem-se uma baixa porosidade, que impede o ataque do meio ao metal.

c) Elevada Aderência: é propriedade fundamental para a proteção ocorrer, pois aumenta o tempo de proteção ao metal.

d) Baixa Condutividade Iônica: impedindo a chegada de espécies agressivas até o metal e contribuindo para a polarização por resistência no sistema, tendo-se assim, menores valores de corrente de passivação (i_p).

e) Elevada Condutividade Eletrônica: poderá permitir que o metal funcione como eletrodo inerte, em elevados potenciais positivos, de modo a favorecer processos como o desprendimento de O_2 ou Cl_2 , retardando uma transpassividade, ou destruição da camada em potenciais altamente anódicos (oxidantes).

f) Baixa Solubilidade: garantindo a ação de barreira física protetora da camada de passivação. Ex.: Pb se apassiva em H_2SO_4 20% e se corrói em H_2SO_4 70% pois o $PbSO_4$ se dissolve neste meio.

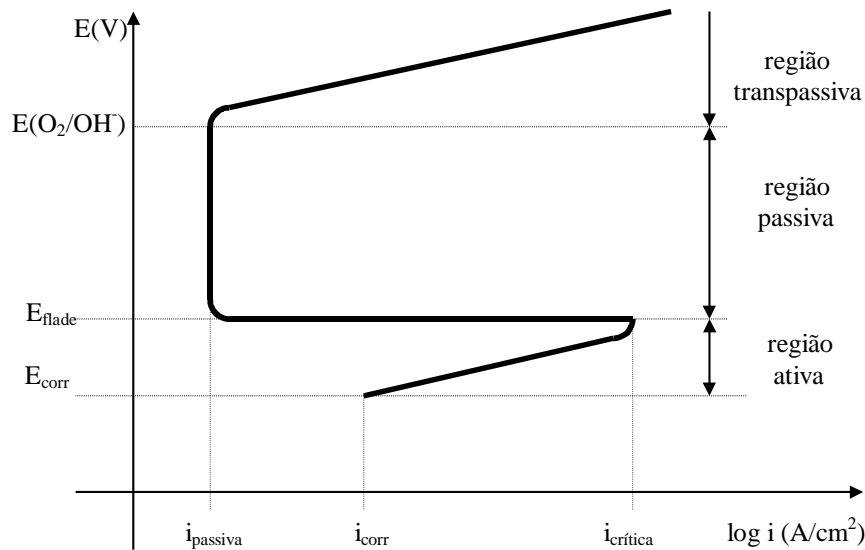
g) Estabilidade Termodinâmica: deve apresentar numa larga faixa de potencial, garantindo uma maior região de passividade para o metal.

1.4 Curvas de Polarização Anódica Mostrando Passivação

A passivação pode ocorrer por reação espontânea como a imersão de Fe em ácido nítrico concentrado (passivação química natural), ou por imposição de potenciais mais nobres ao metal, fazendo-o funcionar como ânodo (passivação por polarização anódica).

Ao se levantar a curva de polarização anódica para estes metais ou ligas passíveis, obtém-se:

Figura 5.1 - Curva de Polarização Anódica



A partir do potencial estacionário ou potencial de corrosão natural, nota-se que para valores crescentes de potencial, obtêm-se valores crescentes de corrente de dissolução até que se atinge um valor máximo de corrente de dissolução, chamada corrente crítica de passivação ($i_{crítica}$).

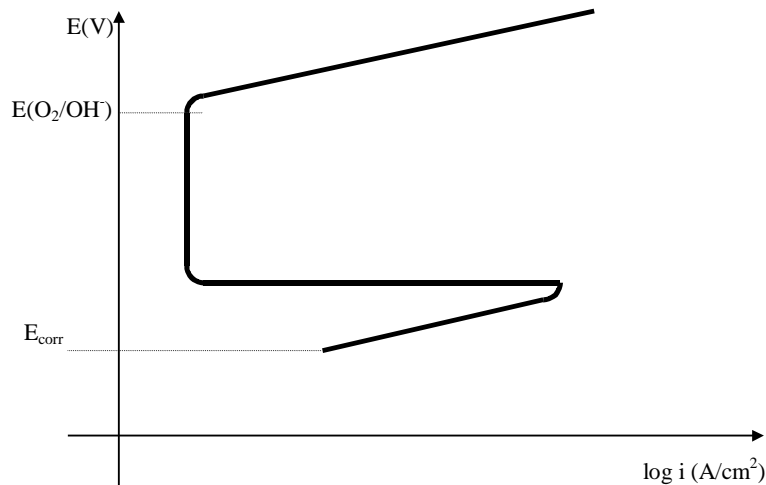
A esta região de potenciais denomina-se região ativa, pois nela o metal corrói, agindo como ânodo solúvel. Depois de atingido o valor crítico de corrente de dissolução, verifica-se que para potenciais mais positivos há um decréscimo significativo na corrente de dissolução, até que se atinge um valor mínimo de corrente, denominada corrente passiva ou de passivação (i_p). O potencial no qual se tem a corrente mínima de dissolução é chamado de potencial de passivação ou potencial de Flade. Vale notar que ao se levantar a curva no sentido catódico, o potencial de ativação do metal diferirá em $\pm 30mV$ do potencial de passivação. Assim, se o metal passa do estado ativo para o estado passivo (varredura anódica) o potencial é chamado de potencial de passivação; se o metal passa do estado passivo para o ativo (varredura catódica), o potencial é chamado de potencial de ativação.

Para potenciais mais positivos que o potencial de passivação, verifica-se que a corrente passiva se mantém, praticamente constante, e essa região de potenciais é denominada de região passiva.

Nessa região de potenciais, a corrente se mantém constante a custa de um crescimento constante da camada passivadora. O campo elétrico é mantido constante, mesmo para aumentos de potencial, porque a película tem a sua espessura aumentada.

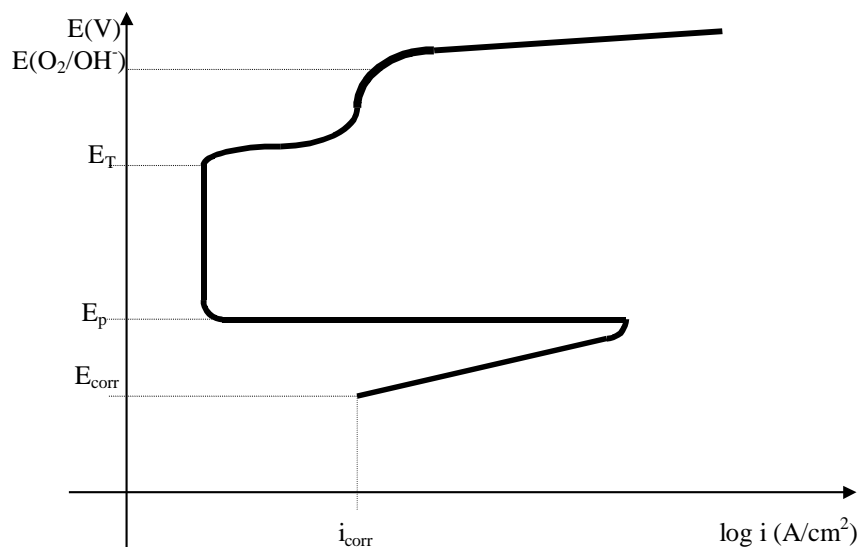
$$E = \frac{V}{d} = cte. \text{ e se } V \text{ aumenta, } d \text{ aumenta}$$

Para potenciais crescentes, no sentido positivo, se a película é boa condutora eletrônica, agirá como eletrodo inerte, havendo o desprendimento de O_2 (eletrólise da água), caracterizando a chamada região transpassiva, com aumento da corrente, sem a corrosão do metal. Isso ocorre com os seguintes metais: Al, Ti, Zr e Nb.

Figura 5.2

Se a película não é tão boa condutora eletrônica, ou não é termodinamicamente estável em potenciais tão positivos, pode haver a destruição da película, até mesmo antes do desprendimento de O_2 .

Há a decomposição eletroquímica da película e isso ocorre para: cromo em H_2SO_4 e aço inoxidável em HNO_3 ou H_2SO_4 .

Figura 5.3

O potencial em que há transição passivo-ativa é chamado de potencial de transpassivação e a região de potenciais acima desse é chamada de região transpassiva.

1.5 Mecanismos de Passivação

A passivação cria uma barreira física impedindo o contato do metal com o meio agressivo. Há várias teorias sobre a formação do filme passivo sobre os metais, mas as duas mais aceitas são as seguintes:

1) Teoria da Formação de um Filme de Óxido ou Produto de Corrosão

Esse filme tem uma espessura de várias camadas moleculares (uma cela unitária) e é encarado como uma fase de óxidos (tridimensional). Quanto mais perfeita a estrutura do óxido e menor o número de trincas e defeitos dessa camada, melhores as qualidades do filme com relação à proteção oferecida. A validade dessa teoria é provada pelo fato de que para vários metais como o cobre, chumbo, prata e platina, os potenciais de passivação e de ativação estão próximos dos valores de potencial de eletrodo metal/óxido. Os dados de difração eletrônica e investigação óptica confirmam a existência de um filme na superfície do metal passivo.

2) Teoria da Adsorção

O filme passivo é uma película monomolecular (bidimensional), quimicamente adsorvida, de oxigênio ou qualquer outra espécie passivante (inibidores). As espécies passivadoras desalojam moléculas de água ou íons OH^- necessários para a dissolução anódica (solvatação), retardando o processo corrosivo.

1.6 Influência do Poder Oxidante do Meio na Transição Ativo-Passiva

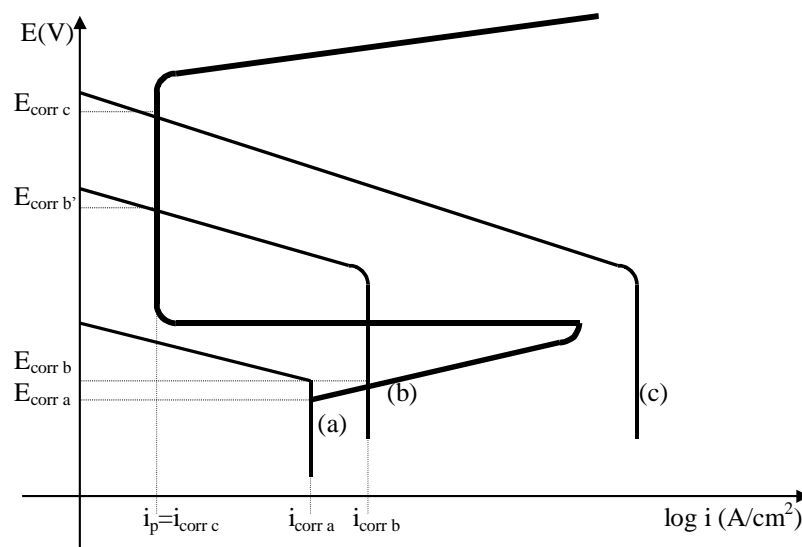
Quando se deseja que um metal apresente um potencial de corrosão mais positivo, naturalmente, é preciso imergí-lo num meio mais oxidante. Assim, quanto mais oxidante o meio, mais positivo será o potencial de corrosão. Dessa forma é útil o levantamento da curva de polarização anódica (pelo potenciostato) para um metal num determinado meio, pois dependendo do potencial de corrosão (natural) do metal no meio, poderemos saber se o referido metal estará passivado ou não.

Vamos analisar um caso prático como o da corrosão de aço inoxidável em três diferentes meios:

- (a) H_2SO_4 sem O_2 - pouco oxidante
- (b) H_2SO_4 com pouco O_2 - mais oxidante
- (c) H_2SO_4 com muito O_2 - muito oxidante

Podemos verificar na curva de polarização anódica do aço inoxidável, em ácido sulfúrico, Figura 5.4, que na situação (a) ele apresentará uma velocidade de corrosão ($i_{\text{corr a}}$) pequena e um potencial de corrosão $E_{\text{corr a}}$; na situação (b) apresentará um potencial de corrosão $E_{\text{corr b}} > E_{\text{corr a}}$ e uma velocidade de corrosão $i_{\text{corr b}} > i_{\text{corr a}}$. Essa situação (b) é uma situação instável em que há duas possibilidades para $E_{\text{corr b}}$, e ele assumirá o menor valor, inferior ao potencial de Flade, corroendo com grande intensidade; a situação (c) mostra que o potencial de corrosão $E_{\text{corr c}}$ já se situa acima do potencial de Flade para o metal em questão, na região passiva. Portanto, este não irá se corroer; a corrente de corrosão é a corrente de passivação, indicando que a película, nesse potencial, tem uma espessura característica e apresenta uma velocidade de dissolução igual à de formação da película, daí o i_p ser constante.

Figura 5.4 - Caso Prático



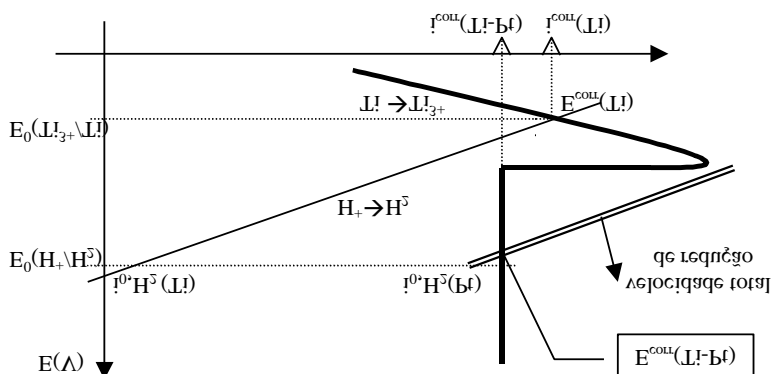
1.7 Outros Processos de Passivação

a) Uso de Inibidores de Corrosão: chamados inibidores anódicos, que são substâncias fortemente oxidantes como cromatos, nitritos e molibdatos que apassivam o metal a ser protegido, isto é, levam-no para valores de potenciais dentro da região passiva.

b) Anodização: promove o crescimento da película passiva naturalmente formada ao ar, através de imersão em soluções oxidantes e imprimindo um potencial anódico (bastante positivo) na peça, fazendo-a funcionar como ânodo, numa cuba eletrolítica. Ex.: anodização de Al e de aço inoxidável.

c) Acoplamento de um Metal Passivável (Ativo-Passivo) com Outro Nobre, como platina e que apresenta altos valores de i_0 para a reação catódica. Ex.: Ti em ácido sulfúrico (Figura 5.5)

Figura 5.5 - Acoplamento de Ti com Pt em H₂SO₄



Há passivação espontânea do titânio quando acoplado à platina.

Tabela 5.2 - Efeito da adição de elementos de liga na resistência à corrosão do Ti

Composição Nominal	Velocidade de Corrosão			
	H ₂ SO ₄ ebulição		HCl ebulição	
	1%	10%	3%	10%
Ti	460	3950	242	4500
Ti + 0,5% Pt	2	48	3	120
Ti + 0,4% Pd	2	45	2	67
Ti + 0,5% Rh	3	48	2	55
Ti + 0,6% Ir	2	45	3	88
Ti + 0,6% Au	3	--	9	146
Ti + 0,3% Ag	--	--	--	4850
Ti + 0,4% Cu	60	--	550	--

Os metais de transição apresentam elétrons d desemparelhados e por isso uma grande interação com moléculas de oxigênio, envolvendo grande energia de adsorção.

Se a energia de adsorção é inferior a 6 kcal/mol, a adsorção é física; se a energia de adsorção é superior a 6 kcal/mol a adsorção é química.

A tabela 5.3 abaixo apresenta os valores de potencial de Flade para alguns metais a pH=0.

Tabela 5.3 - Potencial de Flade em pH=0

Metal	Potencial de Flade	Observações
Au	+1,36	≈ Au/Au ₂ O ₃
Pt	+0,87	= Pt/PtO

Fe	+0,58	0,62V acima de Fe/Fe ₂ O ₃
Ag	+0,40	= Ag/Ag ₂ O
Ni	+0,36	0,24V acima de Ni/NiO
Cr	-0,22	0,54V acima de Cr/Cr ₂ O ₃
Ti	-0,24	0,94V acima de Ti/TiO ₂

Conclui-se, por essa tabela, que para Au, Pt e Ag, a teoria de formação de filme é aceita e para os demais, fica difícil explicá-la.

Tabela 5.4 - Valores de $i_{crítica}$ para passivação e potencial de Flade para liga Fe-Cr

Composição % peso Cr	$i_{crít.} (mA/cm^2)$	$E_{flade} (V, ENH)$
0	1000	+0,58
2,8	360	+0,58
6,7	340	+0,35
14	19	-0,03
16	12	-0,02
18 Cr-8 Ni	2	-0,10

1.8 Mecanismos de Crescimento de Filmes Passivos

Os filmes crescem de acordo com uma lei logarítmica (ou parabólica):

$$L = A + B \cdot \ln t$$

onde L = espessura e t = tempo.

A lei pode ser logarítmica inversa:

$$\frac{I}{L} = C - D \cdot \ln t$$

Filmes passivos são vistos como semi-condutores dopados, existindo sob influência de forte campo elétrico.

São quatro os tipos de mecanismos de crescimento de filmes passivos:

1º Modelo - Cabrera e Mott (1948) *

* vide Fontana 9.11 e 9.12

Assume-se que:

(1) o filme cresce pelo transporte de cátions através do filme até a interface filme-solução.

(2) a penetração de cátions no filme se deve ao forte campo elétrico.

(3) o campo elétrico é constante através do filme e igual a Φ_F/L . Sob condições potencioestáticas, Φ_F é constante.

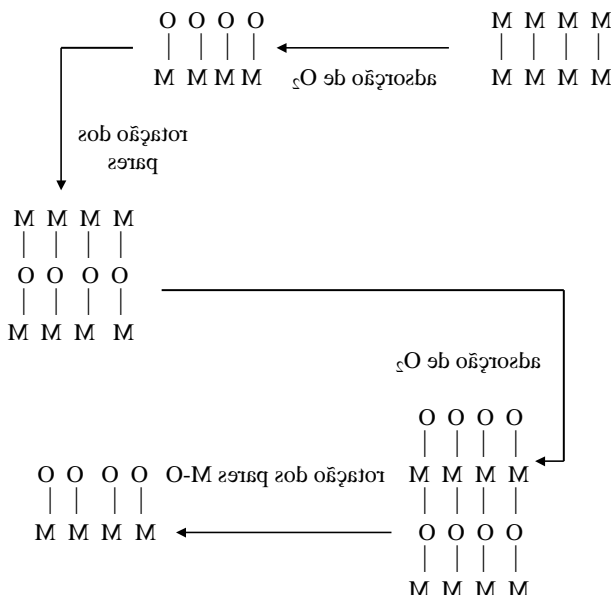
(4) o estágio determinante da velocidade para o crescimento do filme é a emissão de cátions de metal para o filme.

2º Modelo - Fehlner e Mott (1970)

Mudança no modelo original, assumindo que o crescimento do filme deve-se à difusão de ânions da interface filme-solução até a interface metal-filme.

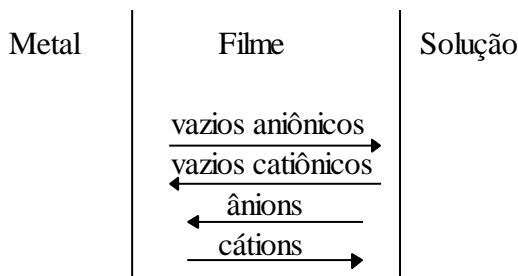
3º Modelo - Sato e Cohen (1964)

Troca de lugar (place exchange)



4º Modelo - Chao, Lin e Macdonald (1981/82) ou Modelo de Defeito Pontual

A base do modelo é que os filmes são considerados estruturas muito defeituosas onde os defeitos são: vazios de cátions, vazios de ânions, elétrons e buracos.

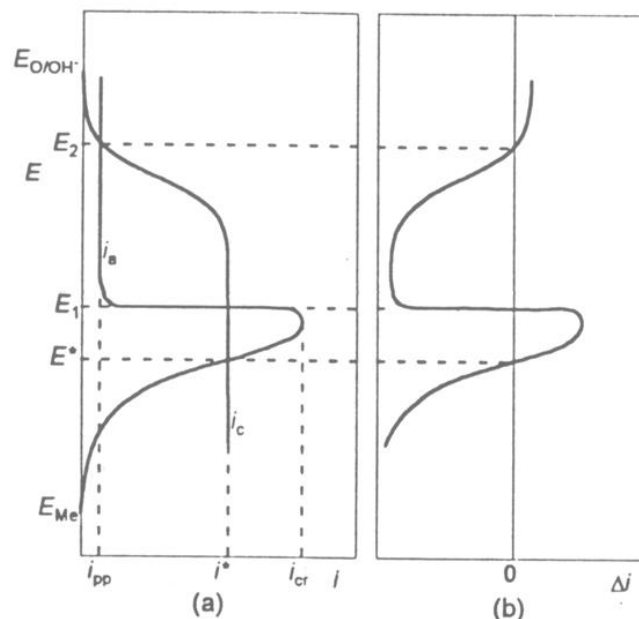


Admite-se campo elétrico constante para esse modelo.

1.9 Curvas de Polarização Experimentais

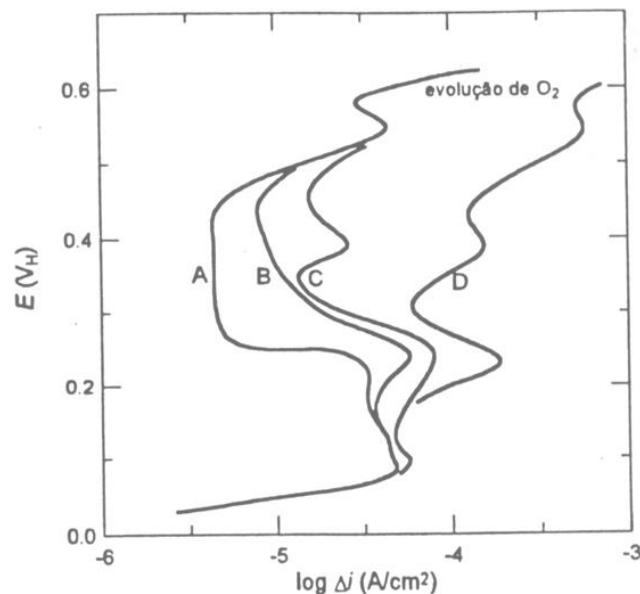
Lembrando que no levantamento das curvas experimentais, somente a corrente líquida é medida pelo amperímetro do potenciostato, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, é interessante fazer exercícios para prever como será a curva de polarização verdadeira a partir de esquemas teóricos de $E \times i$ ou $E \times \log i$, como o mostrado na Figura 5.6..

Figura 5.6– Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso(a) de corrosão Num meio aerado de um metal que se passiva em potenciais mais nobres.



Trata-se neste caso de corrosão num meio aerado de um metal que se passiva em potenciais mais nobres. O trecho vertical, correspondente a densidade de corrente limite da curva catódica i_c da reação de redução do oxigênio, intercepta a curva anódica i_a do metal na região ativa, determinando o potencial de corrosão E^* e a taxa de corrosão i^* . Do mesmo modo que no caso do exemplo anterior, o valor de Δi nesse potencial é nulo. Nota-se, no entanto, que no trecho passivo, entre os potenciais E_1 e E_2 , o Δi assume valores negativos. Percebe-se, assim, que é possível, ao menos qualitativamente, inferir a partir de uma curva experimental do tipo (b) que a mesma representa a curva diferença entre curvas de polarização do tipo das indicadas em (a).

As curvas de polarização experimentais podem apresentar considerável complexidade como se pode ver na Figura 5.7, que mostra as curvas de polarização experimentais anódicas, de quatro diferentes aços inoxidáveis, obtidas numa solução de 40% NaOH a temperatura ambiente.

Figura 5.7 – Curvas de Polarização Experimentais Anódicas em solução 40% de NaOH a T_{amb} 

A – 18Cr-25Ni-3Mo (austenita); B – 35Cr-30Ni (austenita + ferrita);
 C – 20Cr-12Ni-3Mo (austenita + fase sigma); D – 33Cr (ferrita + fase sigma + Cr_7C_3)

2. Diagrama de Pourbaix

A aplicação da termodinâmica ao fenômeno de corrosão foi generalizada pelos diagramas de potencial-pH. Esses diagramas são chamados de Diagramas de Pourbaix, pois foi quem primeiro sugeriu o seu uso. Tais diagramas são constituídos a partir de cálculos baseados em equilíbrios eletroquímicos (quando a reação envolver transferência de elétrons) ou de dados de solubilidade para vários óxidos ou compostos do metal (para equilíbrio puramente químico).

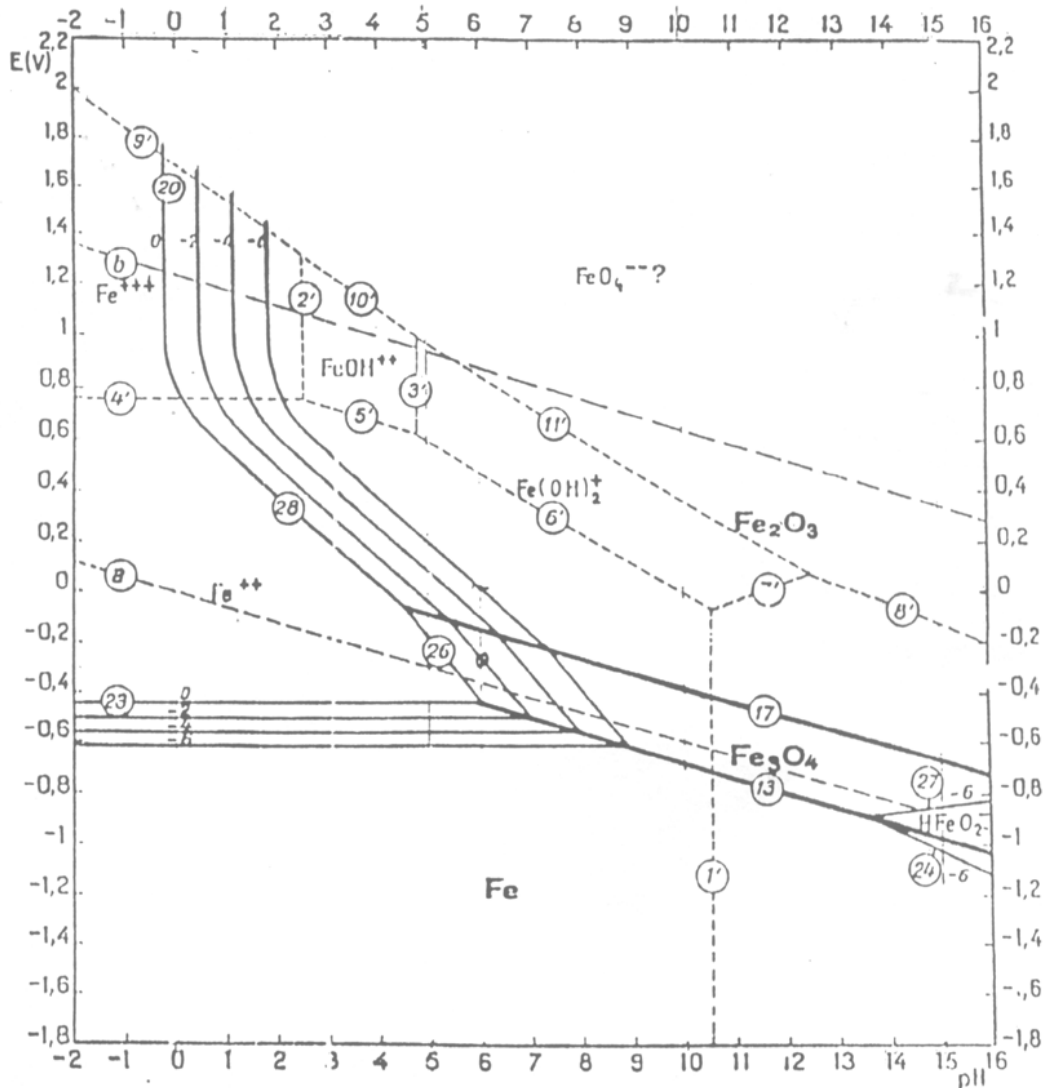
Assim é possível delinear áreas em que o metal, o óxido do metal, ou seus íons são termodinamicamente estáveis.

São diagramas de fase isotérmica que representam o equilíbrio do metal-íon-óxido em função do pH e do potencial, em água destilada a 25°C.

No diagrama, de uma forma geral, são reconhecidas quatro regiões, a saber:

- 1) meios redutores e ácidos – baixos valores de potencial e de pH;
- 2) meios redutores e alcalinos – baixos valores de potencial e elevados de pH;
- 3) meios oxidantes e ácidos – elevados valores de potencial e baixos de pH;
- 4) meios oxidantes e alcalinos – elevados valores de potencial e altos valores de pH.

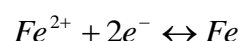
Figura 5.8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Neste diagrama da Figura 5.8 considera-se como únicas substâncias sólidas o Fe, o Fe_2O_3 e o Fe_3O_4 .

As linhas do diagrama representam o equilíbrio entre as entidades estáveis nas regiões delimitadas por essas linhas.

As linhas horizontais representam o equilíbrio de reações não dependentes do pH e dependentes somente do potencial. São reações eletroquímicas envolvendo a transferência de elétrons. Para o diagrama ferro-água podemos mostrar o cálculo para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}$$

como $a(Fe) = 1$, então:

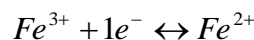
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot \log a_{Fe^{2+}} \text{ (V)}$$

Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes $a_{Fe^{2+}}$. Para $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot (-6) = -0,440 - 0,177 = -0,617V$$

Assim o equilíbrio será representado por uma linha horizontal no valor de $-0,617V$. Para diferentes atividades em Fe^{2+} , se obterão outras linhas paralelas a essa. Para atividades crescentes, linhas paralelas em valores maiores de potencial.

A linha horizontal nº4 representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado por:

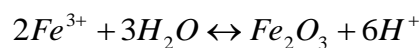
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

se $a(Fe^{2+}) = a(Fe^{3+})$, então $\log 1 = 0$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771V$$

As linhas verticais representam equilíbrios químicos independentes do potencial e dependentes do pH.

No diagrama para ferro-água, a linha vertical nº20 representa o equilíbrio químico abaixo:



Sua constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(a_{H^+})^6 \cdot (a_{Fe_2O_3})}{(a_{Fe^{3+}})^2 \cdot (a_{H_2O})^3} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

$$e - \log a_{H^+} = pH$$

$$\log K = 6 \cdot \log a_{H^+} - 2 \cdot \log a_{Fe^{3+}}$$

$$1,43 = -6 \cdot pH - 2 \log a_{Fe^{3+}}$$

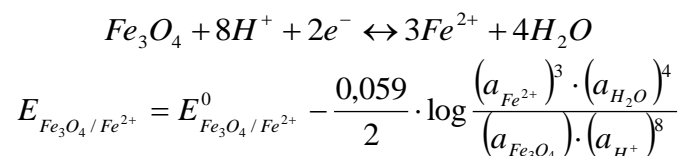
$$\text{fixando } [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

$$\boxed{pH = 1,76}$$

As linhas inclinadas representam equilíbrio eletroquímico dependentes de potencial e de pH.

No diagrama para ferro-água a linha inclinada nº26 representa o equilíbrio:



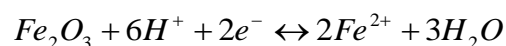
para $a(H_2O) = a(Fe_3O_4) = 1$, então:

$$E_{Fe_3O_4/Fe^{2+}} = 0,981 + \frac{8 \cdot 0,059}{2} \cdot \log a_{H^+} - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \cdot \log a_{Fe^{2+}}$$

$$\boxed{E_{Fe_3O_4/Fe^{2+}} = 0,981 - 0,2364 \cdot pH - 0,0885 \cdot \log a_{Fe^{2+}}}$$

Esta equação é de uma linha inclinada dependente do potencial, do pH e da atividade do Fe^{2+} .

A linha inclinada nº28 representa o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para essa reação é expressa por:

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2 \cdot (a_{H_2O})^3}{(a_{H^+})^6 \cdot (a_{Fe_2O_3})} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log K = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

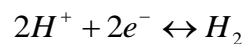
$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log a_{Fe^{2+}} + \frac{6 \cdot 0,059}{2} \log a_{H^+}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - 0,059 \log a_{Fe^{2+}} - 0,177 pH$$

Essa equação representa uma linha inclinada dependente do potencial, do pH e da atividade do Fe^{2+} .

As linhas inclinadas pontilhadas (a) e (b) estão presentes em todos os diagramas e representam a linha de desprendimento de hidrogênio (a) e a de desprendimento de oxigênio (b).

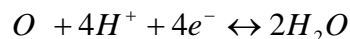
A linha (a) representa o equilíbrio:



$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{pH_2}{(a_{H^+})^2}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,0295 \log pH_2 - 0,0590 pH$$

A linha (b) representa o equilíbrio:



$$E_{O_2/H_2O} = E^0_{O_2/H_2O} - \frac{0,059}{4} \log \frac{(a_{H_2O})^2}{pO_2 \cdot (a_{H^+})^4} = 1,228 + \frac{0,059}{4} \log pO_2 + \frac{4 \cdot 0,059}{4} \log a_{H^+}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,228 - 0,059 pH + 0,0147 \log pO_2$$

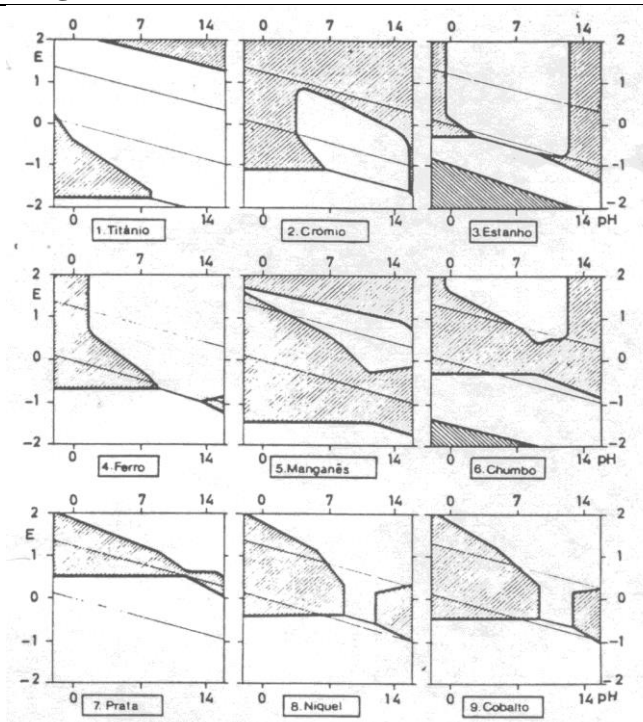
A região entre as duas linhas pontilhadas (a) e (b) representa a região de estabilidade da água, onde ocorre a maioria dos casos, a menos que o metal esteja imerso em solução mais oxidante que a água, seja ligado a um metal mais ou menos ativo ou seja polarizado artificialmente.

As regiões do diagrama em que uma entidade (metal, íon ou óxido) é estável são chamadas domínios de estabilidade e originam os chamados domínios de comportamento. O domínio de imunidade se localiza onde o metal é a entidade estável; domínio de corrosão, onde os íons são estáveis e o domínio de passivação, onde os óxidos ou hidróxidos são estáveis.

Os diagramas potencial-pH estão sujeitos as mesmas limitações que quaisquer cálculos termodinâmicos. Eles representam condições de equilíbrio e nunca devem ser usados para prever a cinética de uma reação. Servem, no entanto, como uma primeira fonte de informação sobre o comportamento de um metal em água a diferentes pH's e potenciais.

A presença de íons agressivos à películas protetoras (apassivantes) como o Cl^- , CN^- , oxalatos e HCO_3^- podem aumentar o domínio de corrosão, no diagrama de Pourbaix. Na figura 4.11 são apresentados os diagramas potencial-pH para os diferentes metais em água destilada, a 25°C e para concentração de espécies iônicas de 10^{-6}M (a concentração de espécies ativas em água destilada).

Figura 4.11 – Metais Passiváveis e Activáveis



Hachurado → domínios teóricos de corrosão; Não hachurado → domínios teóricos de imunidade e de passivação